

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—57862 ✓

⑮ Int. Cl.³
C 09 D 11/00

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7455—4 J

⑯ 公開 昭和56年(1981)5月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ インクジェット記録用インク

⑰ 特 願 昭54—133824

⑱ 出 願 昭54(1979)10月17日

⑲ 発 明 者 大渡章夫

塩尻市大字広丘原新田80番地信
州精器株式会社広丘事業所内

⑲ 発 明 者 山田勇毅

塩尻市大字広丘原新田80番地信
州精器株式会社広丘事業所内

⑳ 出 願 人 信州精器株式会社

諏訪市大和3丁目3番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 最上務

明 細 書

1. 発明の名称 インクジェット記録用インク

2. 特許請求の範囲

1) 記録媒体を構成する繊維材料、サイズ剤材料、表面処理剤材料の少なくとも1つ以上を化学的に溶解させる成分を含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

2) インク pH 値が、20℃において1.0から1.4の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

3) インク pH 値が、20℃において1.2.0から1.3.2の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

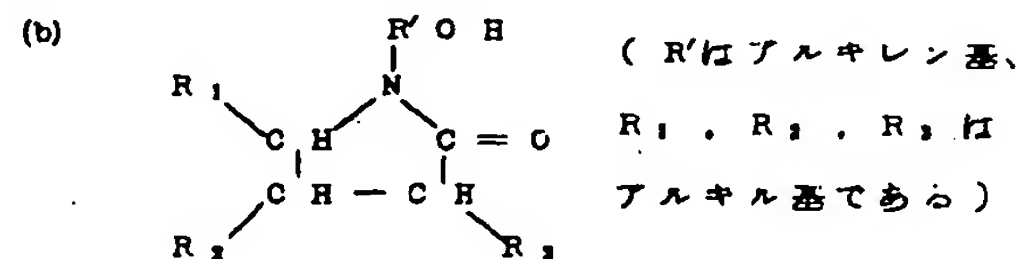
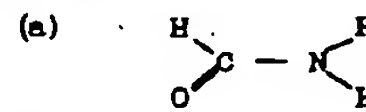
4) 10重量部以下の水溶性染料、0.004から1.5重量部の強塩基性物質、5から45重量部の下記(a)、(b)、(c)からなる群から選ばれた少なくとも1つの湿潤剤、及び水とからなる特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

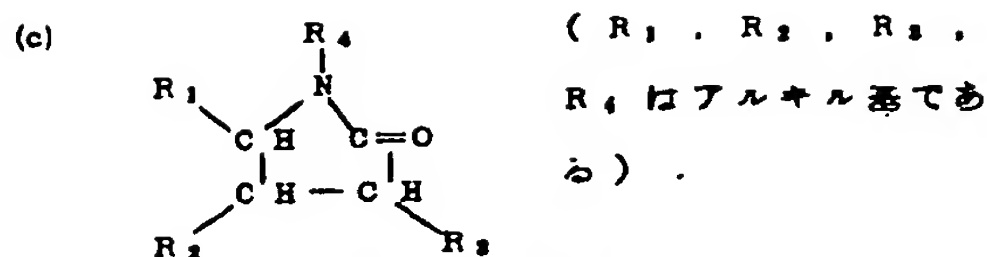
(a) 脂肪族多価アルコール類

(b) 脂肪族多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類

(c) 脂肪族多価アルコール類のアセート誘導体類

5) 10重量部以下の水溶性染料、0.004から1.5重量部の強塩基性物質、5から45重量部の脂肪族多価アルコール類、該脂肪族多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、前記脂肪族多価アルコール類のアセート誘導体類から選ばれた少なくとも1つの湿潤剤、1から16重量部の下記(a)、(b)、(c)で示される群から選ばれた少なくとも1つの組成成分及び水とからなる特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。





6) インク組成物中に、強塩基性物質が0.004から15重量部の範囲で存在し、20℃におけるインクの表面張力が21から48dyne/cmである特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

7) インク組成物中に強塩基性物質が0.004から15重量部、フッ素系界面活性剤が0.001から0.1重量部の範囲で存在する特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

8) インク組成物中に強塩基性物質が0.004から15重量部の範囲で存在し、20℃におけるインク粘度が1.2から19センチポイズの範囲にある特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

- 3 -

ノズルオリフィスで、乾燥しノズルオリフィス部のインクの粘度上昇、もしくは染料等の析出によりノズルオリフィスの目が詰まる。

2) 液体インク粒が直接記録紙に付着してから乾燥するまでの時間、すなわち印刷乾燥時間がかかる。

3) インク流通経路中に空気等の気泡が混入、もしくは発生することにより、記録ヘッドインク加圧室内でインクが加圧できないため、ノズルオリフィスよりインク微少滴が発生できなくなる。

4) 記録紙に付着したインク粒のドット円形度、ドットコントラストが十分でない。

そしてこれらの問題点をふまえて、インクジェット記録用インクとして必要とされる要件は、

a) インクが記録ヘッドのノズルオリフィスにおいて目詰りをおこさないこと。

b) インクが記録紙に転写された時、迅速に乾燥すること。

c) インクが目ら気体を発生するような成分を

- 5 -

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット式記録装置のインクに関するもので、特に印字後の印刷速乾性を改良したインクジェット式記録用水性インクに関するものである。

インクジェット式記録装置の原理は、50～150μm直径の微少インク液滴を発生させる手段、液滴を記録紙の所定の位置へ飛行させる手段により、所望の印刷を可能にするものである。液滴は加圧されたインクが30～150μm直径の微細なノズルオリフィスから噴出することにより発生し、液滴に電荷をもたせ、電界操作することにより液滴を記録紙の所定の位置へ飛行させる静電偏向型インクジェット方式、液滴を複数のノズルオリフィスより必要な個所だけ発生させ、記録紙にダイレクトに飛行させるドロップオンデマンド型インクジェット方式などがある。いずれもインクジェット方式という点で液体インクを扱うための次のような問題点がある。

1) インクが30～150μm直径の微細なノ

- 4 -

含まないこと。

d) インクが長期にわたり変質を起こさず、貯蔵性がよいこと。

e) インクがインク接液材料を腐蝕させないこと。

f) インクの濃度が大きく紙に転写された時、ドットの円形度、コントラストが明確であること。

等があげられる。以上の事柄の内には、a) の要件に示す如く、インクが乾燥し難いという条件のもとに、b) に示す如く紙に付着した時、迅速に乾燥しなければならぬという、相反する性質がある。従つてa)～f) の要件すべてを完全に満足するインクを作ることは非常に難しく、それ故にインク以外の他の手段を用いることによりa)～f) の要件を満足させる方向に進む場合が多かつた。たとえば印刷物の乾燥を早めるために、装置にドライヤーを設けたり、記録紙にインクの浸透のしやすい紙を用いれば、a), b) の要件を満たすことかできる。しかし装置が大型化しエネ

- 6 -

ルギー的にも不経済であつたり、印字用紙が所定のものでなければならぬという欠点がある。

本発明の目的は、a) ~ f) の要件をすべて満たすインクジェット記録用インクを提供することにある。

従来のインクジェット記録用インクは、ほとんど水溶性インクであり、インクの構成は染料、湿潤剤、水の3つの組成分を中心として成る。染料は記録紙を着色することにより、所望の図形、文字を視覚的及び光学的に伝達する重要なインク組成分で、水は染料を記録紙へ転写するための運搬媒体である。従つてインクジェット記録用インクとしては、染料、水の2組成分でもよいわけであるが、ノズルオリフィスは使用時大気に開放されているため水分の蒸発がおこり、ノズルオリフィス中で染料が析出し、ノズル目を詰まらせることがある。これを防止するため、湿潤剤を加えるわけであるが、湿潤剤を添加することにより、インク全体の蒸気圧が下がり、ノズルオリフィス中の染料析出はある程度防げることとは公知である。

- 7 -

もので、以下本発明について第1図を用いて具体的に述べる。

一般にいう普通記録紙は、天然高分子であるパルプを原料として作られているが、パルプ自体は親水性、吸水性が非常にあり、実際そのまま使用するには不都合が多いため、サイズ剤を用いることにより浸透速度を減少させている。なかには記録紙の表面状態をなめらかにしたり、さらに浸透速度を減少させる目的で表面処理剤を紙表面にコーティングすることもある。本発明者等は、これらサイズ剤や表面処理剤を溶解することにより、パルプによりはやくインクを浸透させる目的で鋭意研究を進めた結果、インクPH値が2.0以下において1.0~1.4の範囲、より好ましくは1.20~1.32の範囲にあるインクは非常に印字速乾性のはやく、しかもドット円形度も満足できるものであることを発見した。第1図はインクPH値と、印字速乾時間との関係を表わしたグラフである。印字速乾時間とはノズルオリフィス直径40μmより噴出した直径およそ80μmのインク粒が記

- 9 -

そのためインクは乾き難くなつており、ノズルオリフィス中では目詰り防止効果がある反面、転写後の記録紙上でのインクの速乾性はなく、速乾性をだす場合には、前記三組成分系に界面活性剤を添加し、インクの表面張力を低下させ記録紙に浸透させることにより速乾性をだす方法が用いられている。しかしこの方法によるとインクが紙の繊維方向に傾斜に浸透するため、インク要件f)のドット円形度を満足できず印字品質が低下する欠点がある。

本発明は従来の欠点を除去するもので、ノズルオリフィスの目詰りを起こし難く、しかもインク粒が記録紙に転写されてから迅速にきれいなドット円形度を保ちながら浸透するインクジェット記録用インクを提供するものである。

本発明の主旨は、記録紙を構成する繊維材料、サイズ剤材料、表面処理剤材料の少なくとも1つ以上を化学的に溶解させる成分をインクジェット記録用インク中に存在させ、この成分により紙を腐蝕することにより、インクの浸透を迅速にする

- 8 -

記録面に付着してから、付着部を手で触れて手及び紙面をよごすことなくなるまでの乾燥時間をいう。第1図に示すように、印字乾燥時間はPH1.2前後で曲線の勾配が大きく、該PH値より大きな値では印字速乾性が10秒以下になる。しかも印字品質は、界面活性剤を用いて表面張力を低下させたインクのように、繊維方向の傾斜になじみはなく、きれいな円形ドットを保ち、非常に優れたものである。しかしPH値が1.32以上では速乾性はあるものの、ドット円形度は満足されない。

以上の如く本発明のインクジェット記録用インクがPH1.0~1.4に調整することにより速乾性が現われたのは、記録紙のサイズ剤及び表面処理剤がアルカリ性のもとで溶解され、パルプ地が彫出することにより迅速にインクが浸透するものと思われる。従つて本発明はインクをPH1.0~1.4に調整することに限らずサイズ剤、表面処理剤、さらには紙の繊維材料などを溶解する成分もインク組成分として含まれる。

- 10 -

本発明のインクジェット用インク組成分の構成は、まずPH値を10～14に調整するための塩基性物質、染料、湿潤剤、水が基本的な組成分である。

塩基性物質としては、水に対する溶解度、湿潤剤に対する溶解度の優れたものが好ましく、強塩基である水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどがある。インクPH値を20℃で10～14に調整するには、強塩基性物質を0.004～1.5重量部をインク組成分として加えればよい。また強塩基性物質を組成分として加えるに際して、強塩基性物質を水溶液として加えた方が取り扱いやすい。前記分量を満足するには、10規定の強塩基水溶液を作り、これを0.05～3.5重量部インクの組成分として加えればよい。

染料は、まず第1に印刷物の耐水性、耐光性を向上させるために水溶性直接染料、及び分散染料が好ましい。また、水、湿潤剤に対する溶解度、分散度が大きい方がノズルオリフィスでの染料析出による目詰りが起こり難いため、水、湿潤剤に

- 11 -

対する溶解度、分散度の大きい染料が好ましい。

例えば、Kayaku Direct Deep Black X A, Kayaku Direct Special Black A X N, Kayaset Black 009 A, Kayaset Black 014, Kayaset Black 015, Kayaset Violet 007, Kayaset Blue 005, Kayaset Turquoise Blue GL (いずれも日本化薬製染料) などがある。染料の添加量としては、0.5重量部未満では必要とされる色調、濃度が出にくく、1.0重量部をこえるとノズルオリフィスの目詰りが起こりやすくなるので0.5～1.0重量部が好ましい。

湿潤剤はインク全体の蒸気圧を下げ、インク中の水分の蒸発を減速させるとともに染料や塩基性物質もある程度溶解することにより、ノズルオリフィスの目詰りを防止する。従つて、まず水に対する溶解性がよく、吸水性があり、しかも染料溶解度及び塩基性物質溶解度の高い湿潤剤が好ましい点から、脂肪族多価アルコール類、脂肪族多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、脂肪族多価アルコール類のアセート誘導体類が優れている。具体的にはエチレングリコール、ジエチ

- 12 -

レングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセート、グリセリンモノアセート、グリセリンジアセート等の多価アルコールのアセート誘導体類がある。また上記の多価アルコール類、多価アルコールのアルキルエーテル誘導体類、多価アルコールのアセート誘導体類の混合物も用いることかできる。

インク中の湿潤剤組成分量は、インクの粘度を決定する重要因子である為、湿潤剤添加量を多く

- 13 -

することは、インクの粘度を増大させることになつて好ましくない。何故なら、インク粘度が増大することによりインクジェット記録ヘッドの応答周波数が低下したり、駆動電圧が高くなることなどが、本発明者等により認められているからである。従つて、5～45重量部の湿潤剤を添加するのが好ましく、粘度も20℃で1.5～19センチポイズの範囲に調整することが可能である。

又、本発明に $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ で示されるホルムア

ミド、
 $\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \quad \text{R}^4 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{C} - \text{N} - \text{C} = \text{O} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ (Rはアルキレン基、R², R³はアルキル基である。)

ロキシリアルキル-2-ピロリドン類

$\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \quad \text{R}^4 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{C} - \text{N} - \text{C} = \text{O} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ (R¹, R², R³, R⁴はアルキル基である。)

で示されるN-アルキル-2-ピロリドン類を添加

- 14 -

することも可能で、これらの組成分を1～16重量部添加することにより、湿潤剤との併用でノズルオリフィスでの目詰り防止効果が向上することが認められている。

更に、長期インクの保存の為、細菌やカビの発生を抑制する為に、ジオキシン、デヒドロ酢酸ナトリウムなど既知の防カビ剤を用いることができる。

本発明のインクは、インク粒が紙に付着した瞬間に紙パルプをおおうサイズ剤材料を溶かして、紙の繊維パルプに迅速に浸透するものであるが、この浸透速度を界面活性剤などの添加により向上させることができる。界面活性剤としては、耐アルカリ性の優れたフツ素系の界面活性剤があげられるが、一般に用いられている陰イオン系界面活性剤、非イオン系の界面活性剤なども用いることができる。特に、界面活性剤の臨界ミセル濃度以下の界面活性剤濃度で、インクの表面張力を21～48 dyne/cmに調整することが重要である。何故なら、界面活性剤の臨界ミセル濃度以上の界面活

- 15 -

定されるものではない。

実施例 1

攪拌機を装備した2Lのビーカーに、蒸留水80.9g、及びグリセリン150gを仕込み攪拌しながらデヒドロ酢酸ナトリウム1gを徐々に加えた。別に水酸化ナトリウム40gを100ccの蒸留水に徐々に冷却しながら加え、完全に溶解させて10規定水酸化ナトリウム水溶液を作り、該水酸化ナトリウム水溶液20gを前記2Lビーカーに加え、更にKayaku Direct Deep Black X A20gを徐々に加え、ビーカーを60℃で一定に保ちながら6時間攪拌を続けた。室温に冷却後、10μm及び1μmのミリポアメンブレンフィルターでろ過した。得られたインクは下記の通りである。

(組 成)

kayaku Direct Special Black AXN 2重量部	
グリセリン	5
トリエチレングリコール	10
10規定水酸化カリウム水溶液	2
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸留水	80.9

- 17 -

性剤を添加したインクは、紙に対する浸透が非常に速く、本発明のアルカリ効果による速乾性が得られない為、ドット円形度が満足できないものとなるからである。

以上の如く、本発明のインクジェット記録用インクは、ノズルオリフィスでの目詰りがおこり難く、しかも記録紙面に転写されてから迅速に乾燥し、インク自体から気体を発生する成分が含まれていないばかりか、強塩基性物質の添加によりインクの凝固点かかなり低下し、インクの凝固による気泡の発生が生じ難く、安定な組成分で構成されている為、長期に渡る貯蔵性も優れており、インク液性がアルカリ性の為、ステンレスなどの接液材料を腐蝕することなく、又印字乾燥後の印字濃度、ドット円形度も十分である点から、前記インク要件a)～f)をすべて満足するものであり、その効果は非常に大きい。

以下、実施例を挙げることにより本発明を説明するか、これらの実施例は本発明を更に具体的に説明するものであり、実施の態様がこれにより限

- 16 -

得られたインクの粘度は、20℃で1.9cP、表面張力が20℃で52 dyne/cm、PH値は20℃で12.4であつた。

実施例 3

実施例1に記載の方法により次の組成を有するインクを作成した。

(組 成)

Kayaset Black 014	1 重量部
グリセリン	6
グリセリンモノアセテート	10
10規定水酸化カリウム水溶液	3
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸留水	79.9

(組 成)

kayaku Direct Deep Black XA	2 重量部
グリセリン	5
10規定水酸化ナトリウム水溶液	2
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸留水	80.9

得られたインクの粘度は20℃で1.8cP、表面張力は20℃で54 dyne/cm、PH値は20℃で

- 18 -

124であつた。

このインクを当社試作マルチヘッド(ノズルオリフィス直径40 μ m)に充填し、ジェット印刷を行つたところ、黒色鮮明で印字品質の高い印刷記録が得られた。印刷後の記録紙上でのインクの乾燥時間はおよそ5秒程度で使用に際し十分な速乾性を示した。

実施例2

実施例1に記載の方法により、次の組成を有するインクを作成した。

得られたインクの粘度は、20℃で1.8cP、表面張力が20℃で46dyne/cm、PH値は20℃で12.5であつた。

実施例4

実施例1に記載の方法により、次の組成を有するインクを作成した。

(組 成)

Kayaku Direct Special Black 4XN	2 重量部
グリセリン	4
トリエチレングリコール	12

- 19 -

表面張力は20℃で28dyne/cm、PH値は20℃で12.5であつた。

実施例1～5のインクを当社試作マルチヘッド(ノズルオリフィス直径40 μ m)に充填し、ジェット印刷を行なつたところ、印字濃度、印字品質が高く、しかも印刷後5秒以下で乾燥した。ノズルオリフィスの目詰りについては、1時間ジェット噴射印刷後、ノズルオリフィスを大気に開放のまま72時間後、再噴射を行なつたか、本実施例中のインクは1つも目詰りすることなく、良好に再噴射を行なつた。更に、実施例2～5については、144時間後の再噴射にも良好なる結果を示した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、20℃に於けるインクPH値と、当社試作マルチヘッド(ノズルオリフィス直径40 μ m)で印刷した時の印刷乾燥時間の関係を示したグラフである。

- 21 -

メチル-2-ピロリトン	5 重量部
10規定水酸化ナトリウム水溶液	2
テヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸留水	74.9

得られたインクの粘度は、20℃で2.0cP、表面張力が20℃で51dyne/cm、PH値は20℃で12.4であつた。

実施例5

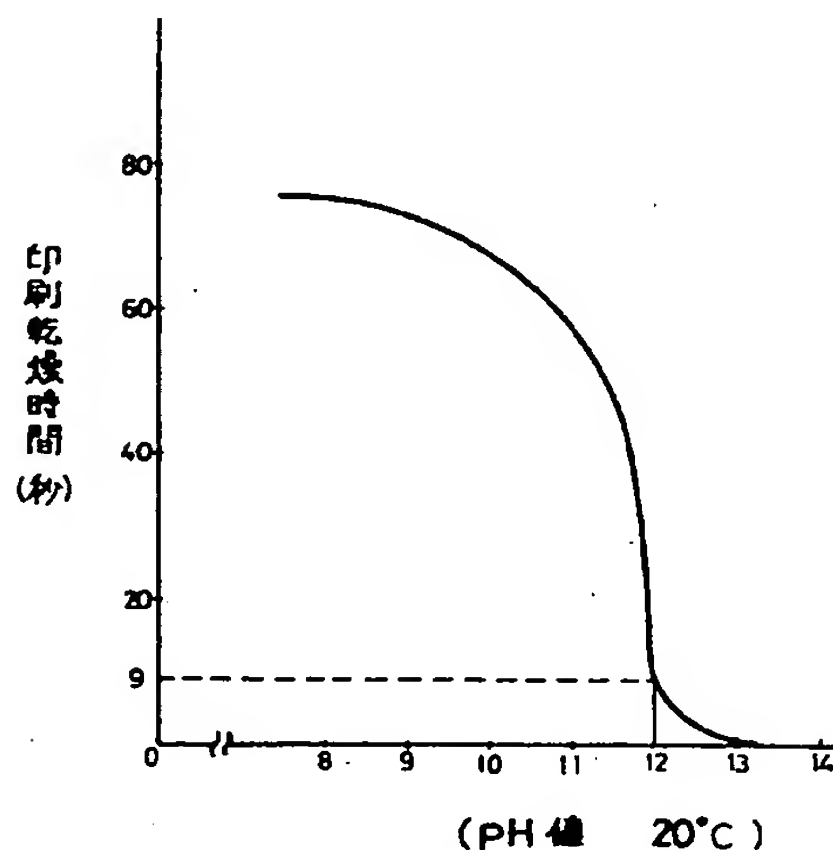
実施例1に記載の方法により、次の組成を有するインクを作成した。

(組 成)

Kayaset Voile +00	2 重量部
グリセリン	4
トリエチレングリコール	10
ホルムアミド	10
10規定水酸化ナトリウム水溶液	3
PC-128(住友スリーエム社製 フッ素系界面活性剤)	0.01
テヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸留水	70.89

得られたインクの粘度は、20℃で2.2cP、

- 20 -



第1図

手続補正書(自発)

自発の手続補正書

昭和 55 年 4 月 21 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 54 年特許願 第 133824 号

2. 発明の名称

~~インクジェット記録用インク~~
プリンタ用流体

3. 補正をする者

事件と関係 出願人

長野県諏訪市大和 5 丁目 3 番 5 号

(257) 信州精器株式会社

代表取締役 中村 恒也

4. 代理人

〒150 東京都渋谷区神宮前 2 丁目 6 番 8 号

(4664) 弁理士 最上 務

連絡先 563-2111 内線 223~6 担当 長谷川

5. 補正により増加する発明の数

0

6. 補正の対象

明細書・図面

7. 補正の内容

別紙の通り

15重量部の強塩基性物質、5から45重量部の下記(a)、(b)、(c)からなる群から選ばれた少なくとも1つの溶剤、及び水とからなる特許請求の範囲第1項記載のプリンタ用流体インク。

(a) 脂肪族多価アルコール類

(b) 脂肪族多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類

(c) 脂肪族多価アルコール類のアセテート誘導体類

(5) インク組成物中に、強塩基性物質が0.001から15重量部の範囲で存在し、20℃におけるインクの表面張力が21から48dyne/cmである特許請求の範囲第1項記載のプリンタ用流体インク。

(6) インク組成物中に強塩基性物質が0.001から15重量部、フッ素系界面活性剤が0.001から0.1重量部の範囲で存在する特許請求の範囲第1項記載のプリンタ用流体インク。

以下の如く、明細 全文と図面を訂正します。

明 細 書

1. 発明の名称 プリンタ用流体インク

2. 特許請求の範囲を以下の如く訂正。

- (1) 記録媒体を構成する繊維材料、サイズ剤材料、表面処理剤材料の少なくとも1つ以上を化学的に溶解させる成分を含むことを特徴とするプリンタ用流体インク。
- (2) インクPH値が20℃においてPH10からPH14の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のプリンタ用流体インク。
- (3) インクPH値が、20℃においてPH12からPH13.5の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のプリンタ用流体インク。
- (4) 10重量部以下の水溶性染料、0.001から

- 1 -

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット式記録装置等のプリンタ用流体インクに関するもので、特に印字後の印刷速乾性を改良したインクジェット式記録用水性インクに関するものである。

インクジェット式記録装置の原理は、50～150μm直径の微小インク液滴を発生させる手段、液滴を記録紙の所定の位置へ飛行させる手段により、所望の印刷を可能にするものである。液滴は加圧されたインクが30～150μm直径の微細なノズルオリフィスから噴出することにより発生し、液滴に電荷をもたせ、電界操作することにより液滴を記録紙の所定の位置へ飛行させる静電偏向型インクジェット方式、液滴を複数のノズルオリフィスより必要な個所だけ発生させ、記録紙にダイレクトに飛行させるドロップオンデマンド型インクジェット方式などがある。いずれもインクジェット方式という点で液体インクを扱うための次のような問題点がある。

- 1) インクが50～150μm直径の微細なノ

- 3 -

- 2 -

ズルオリフィスで、乾燥しノズルオリフィス部のインクの粘度上昇、もしくは染料等の析出によりノズルオリフィスの目が詰まる。

2) 液体インク粒が直接記録紙に付着してから乾燥するまでの時間、すなわち印刷乾燥時間がかかる。

3) インク流通経路中に空気等の気泡が混入、もしくは発生することにより、記録ヘッドインク加圧室内でインクが加圧できないため、ノズルオリフィスよりインク微少滴が発生できなくなる。

4) 記録紙に付着したインク粒のドット円形度、ドットコントラストが十分でない。

そしてこれらの問題点をふまえて、インクジェット記録用インクとして必要とされる要件は、

- a) インクが記録ヘッドのノズルオリフィスにおいて目詰りをおこさないこと。
- b) インクが記録紙に転写された時、迅速に乾燥すること。
- c) インクが自ら気体を発生するような成分を

- 4 -

ルギー的にも不経済であつたり、印字用紙が所定のものでなければならないという欠点がある。

本発明の目的は、a) ~ c) の要件をすべて満たすインクジェット記録用インクを提供することにある。

従来のインクジェット記録用インクは、ほとんど水溶性インクであり、インクの構成は染料、溶剤、水の3つの組成分を中心として成る。染料は着色紙を着色することにより、所望の図形、文字を視覚的及び光学的に伝達する重要なインク組成分で、水は染料を記録紙へ転写するための運搬媒体である。従つてインクジェット記録用インクとしては、染料、水の2組成分でもよいわけであるが、ノズルオリフィスは使用時大気に開放されているため水分の蒸発がおこり、ノズルオリフィス中で染料が析出し、ノズル目を詰まらせることがある。これを防止するため、溶剤を加えるわけであるが、溶剤を添加することにより、インク全体の蒸気圧が下がり、ノズルオリフィス中の染料析出はある程度防げることは公知である。

- 6 -

含まないこと。

d) インクが長期にわたり変質を起こさず、貯蔵性がよいこと。

e) インクがインク接液材料を腐蝕させないこと。

f) インクの濃度が大きく紙に転写された時、ドットの円形度、コントラストが明確であること。

等があげられる。以上の事柄の内には、a) の要件に示す如く、インクが乾燥し難いという条件のもとに、b) に示す如く紙に付着した時、迅速に乾燥しなければならないという、相反する性質がある。従つてa) ~ f) の要件すべてを完全に満足するインクを作ることとは非常に難しく、それ故にインク以外の他の手段を用いることによりa) ~ f) の要件を満足させる方向に進む場合が多かつた。たとえば印刷物の乾燥をはやめるために、装置にドライヤーを設けたり、記録紙にインクの浸透のはやい紙を用いれば、a) , b) の要件を満たすことができる。しかし装置が大型化しエネ

- 5 -

そのためインクは乾き難くなつており、ノズルオリフィス中では目詰り防止効果がある反面、転写後の記録紙上でのインクの速乾性はなく、速乾性をだす場合には、前記三組成分系に界面活性剤を添加し、インクの表面張力を低下させ記録紙に浸透させることにより速乾性をだす方法が用いられている。しかしこの方法によるとインクが紙の繊維方向に煩雑に浸透するため、インク要件f) のドット円形度を満足できず印字品質が低下する欠点がある。

本発明は従来の欠点を除去するもので、ノズルオリフィスの目詰りを起こし難く、しかもインク粒が記録紙に転写されてから迅速にきれいなドット円形度を保ちながら浸透するインクジェット記録用インクを提供するものである。

本発明の主旨は、記録紙を構成する繊維材料、サイズ剤材料、表面処理剤材料の少なくとも1つ以上を化学的に溶解させる成分をインクジェット記録用インク中に存在させ、この成分により紙を腐蝕することにより、インクの浸透を迅速にする

- 7 -

もので、以下本発明について第1図を用いて具体的に述べる。

一般にいう普通記録紙は、天然高分子であるパルプを原料として作られているが、パルプ自体は親水性、吸水性が非常にあり、実際そのまま使用するには不都合が多いため、サイズ剤を用いることにより浸透速度を減少させている。なかには記録紙の表面状態をなめらかにしたり、さらに浸透速度を減少させる目的で表面処理剤を紙表面にコーティングすることもある。本発明者等は、これらサイズ剤や表面処理剤を溶解することにより、パルプによりはやくインクを浸透させ、インクの浸透による印字速乾性をだす目的で鋭意研究を進めてきた結果、インクPH値が20℃において10~14の範囲、より好ましくは12.0~13.5の範囲にあるインクは非常に印字乾燥時間がはやく、しかも印字ドットの円形度も満足できるものであることを発見した。第1図は20℃におけるインクPH値と印字乾燥時間との関係を記録紙A、B、C、D、Eについて実験により得たグラフである。

- 8 -

アルカリで最大限の効果がだせるため、いちばん好ましいが、第1図にみるようにB紙におけるPH12.5の時の乾燥時間と、C紙におけるPH10の時の乾燥時間はほとんど変わらないように、記録紙による差も大きい。従つて、本発明の乾燥性インクのPH値の下限としては、乾燥性があらわれ始めるPH10が適当であり、上限としてはアルカリ溶液の限界値であるPH14ならば本発明のインクによる速乾性の効果が発揮できる。

以上の如く本発明のインクジェット記録用インクがPH10~14に調整することにより速乾性が現われたのは、記録紙のサイズ剤及び表面処理剤がアルカリ性のもとで溶解され、パルプ地が露出することにより迅速にインクが浸透するものと思われる。従つて本発明はインクをPH10~14に調整することに限らずサイズ剤、表面処理剤、さらには紙の繊維材料などを溶解する成分もインク組成物として含まれる。例えば硫酸、無水マレイン酸等をインク組成物とするインクも本発明に含まれる。

- 10 -

第1図の印字乾燥時間とは、当社試作マルチノズルヘッド(ノズルオリフィス直径40μm、噴出インク液滴直径およそ80μm)で文字パターンを印字した時、インクが記録紙面に付着してから印字部分を手で触れて手及び紙面を汚すことがなくなるまでの乾燥時間をいう。第1図に示すように、紙の種類によつて多少ばらつきはあるものの、印字乾燥時間はPH12~13.5の間で、急激に小さくなっている。しかも印字品質は界面活性剤を用いて表面張力を低下させたインクのように繊維方向への煩雑なけじみはなく、きれいな円形ドットを保ち、非常に優れたものである。また印字乾燥時間は、紙の種類以外にも文字パターンやインクの噴射量によつても変化するが、本発明のインクの乾燥性はPH値に依存しているため、同一紙に同じ文字パターン、同じ噴射量で印字すれば本発明のインクの乾燥性は優れている。

本発明のインクのPH値の範囲は、経験的なものであり、実際、PH12~13.5で印字乾燥時間が急激に減少しているのでこの範囲が、適量の

- 9 -

本発明のインクジェット用インク組成分の構成は、まずPH値を10~14に調整するための塩基性物質、染料、湿潤剤、水が基本的な組成成分である。

塩基性物質としては、水に対する溶解度、湿潤剤に対する溶解度が優れている安定した強塩基性物質が好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物がある。その他、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アンモニア、アミンなども使用可能である。水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強塩基性物質を用いる場合、インクPH値を20℃で10~14に調整するには、0.001~1.5重量部をインク組成分として加えれば満足される。また、強塩基性物質を組成分として加えるに際して強塩基性物質を水溶液として加えた方が取り扱いやすい。10規定の強塩基水溶液を作りこれを0.05~1.0重量部インクの組成物として加えれば十分前記PH値を満足できる。

水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強アルカリは、グリセリン等の湿潤剤と化学反応を起

- 11 -

こしアルコキシドを生成しやすい。実際、85℃の環境で10規定水酸化ナトリウム、10規定水酸化カリウムを15多グリセリン水溶液に、それぞれ5重量部加えたものを、塩化ビニルチューブ（直径1mm）に充填したところ、3日後にはチューブ中に、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシドの生成が認められた。特にグリセリンのナトリウムアルコキシドはゲル状にチューブ中に詰まる。一方カリウムアルコキシドは液状であるため、PH調整を行う場合、高温安定性が要求される場合は水酸化カリウムの方が好ましい。しかし、常温では両者ともアルコキシドを生成し難いため、特に高温安定性を問題にしない場合は水酸化カリウムより腐蝕性が少なく、一般に広く用いられている水酸化ナトリウムも使用できる。

染料は、まず第1に印刷物の耐久性、耐光性を向上させるために、水溶性直接染料、及び分散染料が好ましい。また、水、湿潤剤に対する溶解度、分散度が大きい方がノズルオリフィスでの染料析出による目詰りが起こり難いため、水、湿潤剤に

- 12 -

ビレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、グリセリルモノアセテート、グリセリルジアセテート等の多価アルコールのアセテート誘導体類がある。また上記の多価アルコール類、多価アルコールのアルキルエーテル誘導体類、多価アルコールのアセテート誘導体類の混合物も用いることができる。

インク中の湿潤剤組成分量は、インクの粘度を決定する重要因子である為、湿潤剤添加量を多くすることは、インクの粘度を増大させることにな

- 14 -

対する溶解度、分散度の大きい染料が好ましい。

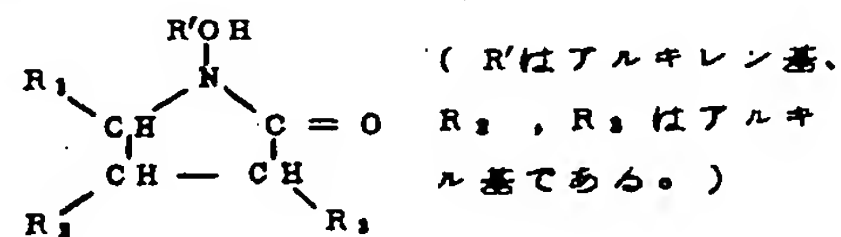
例えば、Kayaku Direct Deep Black XA, KayaKu Direct Special Black AXN, Kayaset Black 009A, Kayaset 010, Kayaset Black 021, Kayaset Violet 001, Kayaset Blue 005, Kayaset Turquoise Blue 0L [いずれも日本化薬製染料商標] などがある。染料の添加量としては、10重量部をこえるとノズルオリフィスの目詰りが起こりやすくなるので10重量部以上が好ましい。

湿潤剤はインク全体の蒸気圧を下げ、インク中の水分の蒸発を減速させるとともに染料や塩基性物質もある程度溶解することにより、ノズルオリフィスの目詰りを防止する。従つて、まず水に対する溶解性がよく、吸水性があり、しかも染料溶解度及び塩基性物質溶解度の高い湿潤剤が好ましい点から、脂肪族多価アルコール類、脂肪族多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、脂肪族多価アルコール類のアセテート誘導体類が優れている。具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロ

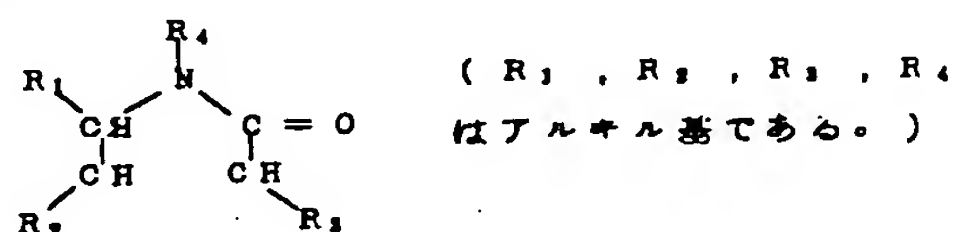
- 13 -

るので好ましくない。何故なら、インク粘度が増大することによりインクジェット記録ヘッドの応答周波数が低下したり、駆動電圧が高くなることなどが、本発明者等により認められているからである。従つて、5～45重量部の湿潤剤を添加するのが好ましく、粘度も20℃で1.5～19センチサイズの範囲に調整することが可能である。

又、本発明に



で示されるヒドロキシリアルキル-2-ピロリドン類



- 15 -

で示されるN-アルキル-2ピロリドン類を添加することも可能で、これらの組成成分を1~1.6重量部添加することにより、溶剤との併用でノズルオリフィスでの目詰り防止効果が向上することが認められている。

更に、長期インクの保存の為、細菌やカビの発生を抑制する為に、ジオキシン、テヒドロ酢酸ナトリウムなど既知の防カビ剤を用いることができるが、本発明のインクの場合、インクのPH値が高いため、防カビ剤を添加しなくても細菌等の発生は認められなかつた。

本発明のインクは、インク粒が紙に付着した瞬間に紙パルプをおおうサイズ剤材料を溶かして、紙の繊維パルプに迅速に浸透するものであるが、この浸透速度を界面活性剤などの添加によりはやくすることができる。界面活性剤としては、耐アルカリ性の優れたフッ素系の界面活性剤があげられるが、一般に用いられている陰イオン系界面活性剤、非イオン系の界面活性剤なども用いることができる。

- 16 -

る気泡の発生が生じ難く、安定な組成成分で構成されている為、長期に亘る貯蔵性も優れており、インク液性がアルカリ性の為、ステンレスなどの接液材料を腐蝕することなく、又印字乾燥後の印字濃度、ドット円形度も十分である点から、前記インク要件a)~f)をすべて満足するものであり、その効果は非常に大きい。

以下、実施例を挙げることにより本発明を説明するが、これらの実施例は本発明を更に具体的に説明するものであり、実施の態様がこれにより限定されるものではない。

実施例1

攪拌機を装備した2Lのビーカーに、蒸留水809g、及びグリセリン180gを仕込み攪拌しながらテヒドロ酢酸ナトリウム1gを徐々に加えた。別に水酸化ナトリウム40gを100ccの蒸留水に徐々に冷却しながら加え、完全に溶解させて10規定水酸化ナトリウム水溶液を作り、該水酸化ナトリウム水溶液20gを前記2Lビーカーに加え、更にKayaku Direct Deep BlackXA20g

- 18 -

界面活性剤を添加した場合の表面張力は21~48 dyne/cmに調整することにより、いく分速乾性は向上するが、紙に対する接触角の小さい界面活性剤、例えば、オレイン酸ソーダ、ジオクチルスルホコハク酸ソーダのような界面活性剤は紙に対する浸透力が高いため、紙の繊維間には繊維にじみ、不適である。フッ素系の界面活性剤においては、FC-128(住友スリーエム社製界面活性剤商標)を0.001~0.1重量部を本発明のインクに添加することにより速乾性はさらに向上した。

尚、本発明のインクは、すべての流体インクを用いるプリンターにも使用でき、インクジェットプリンター用インクに限定するものではない。

以上の如く、本発明のインクジェット記録用インクは、ノズルオリフィスでの目詰りがおこり難く、しかも記録紙面に転写されてから迅速に乾燥し、インク自体から気体を発生する成分が含まれていないばかりか、強塩基性物質の添加によりインクの凝固点はかなり低下し、インクの凝固によ

- 17 -

を除々に加え、ビーカーを60℃で一定に保ちながら6時間攪拌を続けた。室温に冷却後、10μm及び1μmのミリポアメンブレンフィルターでろ過した。得られたインクは下記の通りである。

(組 成)

Kayaku Direct Deep Black XA	2 重量部
グリセリン	1.5
10 規定水酸化ナトリウム水溶液	2
テヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸留水	809

得られたインクの粘度は20℃で1.8cP、表面張力は20℃で54 dyne/cm、PH値は20℃で12.4であつた。

このインクを当社試作マルチヘッド(ノズルオリフィス直径40μm)に充填し、ジェット印刷を行つたところ、黒色鮮明で印字品質の高い印刷記録を得られた。印刷後の記録紙上でのインクの乾燥時間はおよそ5秒程度で使用に際し十分な速乾性を示した。

- 19 -

実施例 2

実施例 1 に記載の方法により、次の組成を有するインクを作成した。

(組 成)

Kayaku Direct Special Black AXN	2 重量部
グリセリン	5
トリエチレングリコール	1 0
1 0 規定水酸化カリウム水溶液	2
テヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸留水	8 0.9

得られたインクの粘度は、20℃で1.9 c. p.、表面張力が20℃で5.2 dyne/cm、PH値は20℃で1.24であつた。

実施例 3

実施例 1 に記載の方法により次の組成を有するインクを作成した。

(組 成)

Kayaset Black 021	1 重量部
グリセリン	6

- 2 0 -

で1.24であつた。

実施例 5

実施例 1 に記載の方法により、次の組成を有するインクを作成した。

(組 成)

Kayaset Violet 001	2 重量部
グリセリン	4
トリエチレングリコール	2 0
1 0 規定水酸化ナトリウム水溶液	3
FC-128 (住友スリーエム社製 フッ素系界面活性剤)	0.01
蒸留水	7 0.99

得られたインクの粘度は、20℃で2.2 c. p.、表面張力は20℃で2.8 dyne/cm、PH値は20℃で1.25であつた。

実施例 1 ~ 5 のインクを当社試作マルチヘッド (ノズルオリフィス直径4.0 μm) に充填し、ジェット印刷を行つたところ、印字濃度、印字品質が高く、しかも印刷後5秒以下で乾燥した。ノズ

- 2 2 -

グリセリンモノアセテート	1 0
1 0 規定水酸化カリウム水溶液	3
テヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸留水	7 9.9

得られたインクの粘度は、20℃で1.8 c. p.、表面張力が20℃で4.6 dyne/cm、PH値は20℃で1.25であつた。

実施例 4

実施例 1 に記載の方法により、次の組成を有するインクを作成した。

(組 成)

Kayaku Direct Special Black AXN	2 重量部
グリセリン	4
トリエチレングリコール	1 2
N-メチル-2-ピロリドン	5
1 0 規定水酸化ナトリウム水溶液	2
テヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸留水	7 4.9

得られたインクの粘度は、20℃で2.0 c. p.、表面張力が20℃で5.1 dyne/cm、PH値は20℃

- 2 1 -

ルオリフィスの目詰りについては、1時間ジェット噴射印刷後、ノズルオリフィスを大気に開放のまま72時間後、再噴射を行なつたが、本実施例中のインクは1つも目詰りすることなく、良好に再噴射を行なつた。更に、実施例 2 ~ 5 については、144時間後の再噴射にも良好なる結果を示した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、20℃に於けるインクPH値と、当社試作マルチヘッド (ノズルオリフィス直径4.0 μm) で印刷した時の印刷乾燥時間の関係を表わしたグラフである。

A ~ F は記録紙の種類を表わしている。

以 上

代理人 最 上

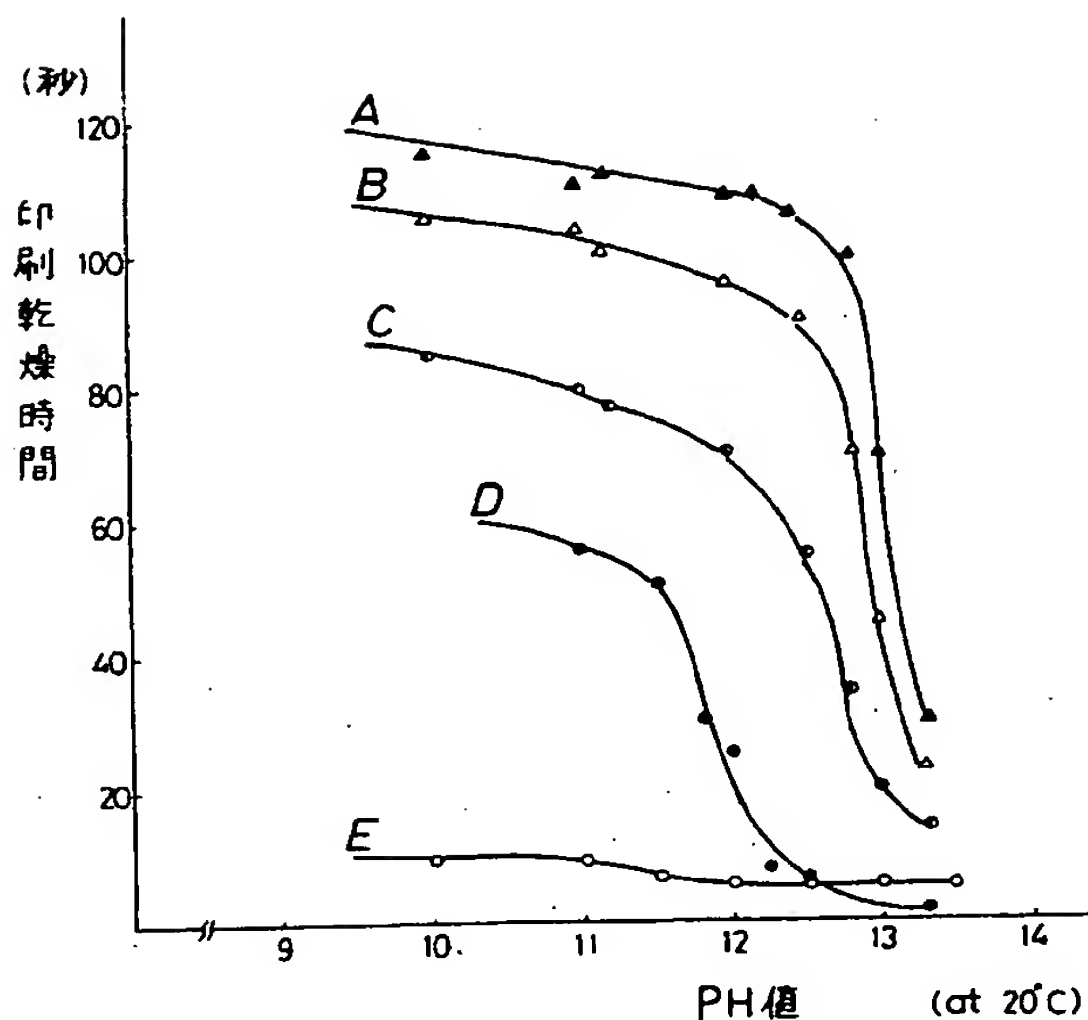


- 2 3 -

手続補正書(自発)

昭和55年7月14日

特許庁長官 殿



第1図

手続補正書(自発)

- 昭和55年4月21日付で提出された手続補正書(自発)に於いて、3頁下から4行目「ント型」とあるのを「ンド型」と訂正。
- 同3頁下から1行目「インクか」とあるのを「インクが」と訂正。
- 同4頁上から4行目「粒か」とあるのを「粒が」と訂正。
- 同6頁上から9行目「着色紙」とあるのを「記録紙」と訂正。
- 同9頁下から4行目「乾燥性」とあるのを「速乾性」と訂正。
- 同10頁上から5行目「乾燥性」とあるのを「速乾性」と訂正。
- 同10頁上から6行目「乾燥性」とあるのを「速乾性」と訂正。
- 同10頁下から3行目「組成物」とあるのを「組成分」と訂正。
- 同11頁下から4行目

- 1 -

1. 事件の表示

昭和54年特許願第133824号

2. 発明の名称

ヨウリユクダイ
プリンタ用液体

3. 補正をする者

事件と関係 出願人

長野県諏訪市大和3丁目3番5号

(237) 信州精器株式会社

代表取締役 中村 恒也

4. 代理人

〒150 東京都渋谷区神宮前2丁目6番8号

(4664) 弁理士 最上 務

連絡先 563-2111 内線 223~6 恒当 長谷川

5. 補正により増加する発明の数

0

6. 補正の対象

昭和55年4月21日提出の手続補正書

7. 補正の内容

別紙の通り

「組成物」とあるのを「組成分」と訂正。

10. 同12頁下から5行目

「耐久性」とあるのを「耐水性」と訂正。

11. 同13頁上から3行目

「Brack」とあるのを「Black」と訂正。

12. 同13頁上から4行目

「Kayaset 010」とあるのを

「Kayaset Black 010」と訂正。

13. 同13頁上から9行目

「以上」とあるのを「以下」と訂正。

14. 同13頁下から4行目

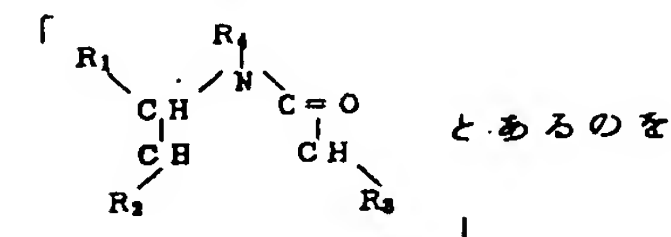
「誘導体横」とあるのを「誘導体類」と訂正。

15. 同15頁上から6行目

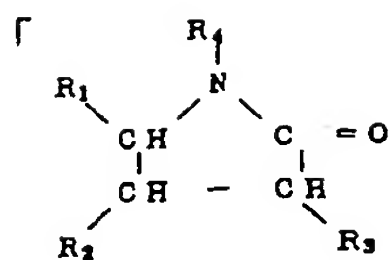
「センチサイ」とあるのを

「センチポイ」と訂正。

16. 同15頁下から1行目



- 2 -



と訂正。

ウム」と訂正。

3 同 22 頁上から 13 行目

「22CP、」とあるのを

「22C. P.、」と訂正。

以 上

17 同 16 頁上から 4 行目

「オリフィズ」とあるのを「オリフィス」と訂正。

18 同 17 頁上から 2 行目

「byne」とあるのを「dyne」と訂正。

19 同 19 頁上から 11 行目

「1.8CP、」とあるのを「1.8C. P.、」と訂正。

20 同 19 頁下から 3 行目

「記録を」とあるのを「記録が」と訂正。

21 同 21 頁上から 5 行目

「1.8CP、」とあるのを「1.8C. P.、」と訂正。

22 同 21 頁上から 16 行目

「水酸ナトリウム」とあるのを「水酸化ナトリ

代理人 最 上 務